

10/502435

Express Mail Label No. EV362317600US

JT12 Rec'd PCT/PTO 22 JUL 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: BOO-GON WOO, ET AL. )  
For: CONTINUOUS METHOD FOR PREPARING )  
AROMATIC CARBONATE USING A )  
HETEROGENEOUS CATALYST AND A REACTION )  
APPARATUS FOR THE SAME )

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop PCT  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefits of the filing date of February 5, 2002 to Korean Application No. 2002-006585 and the filing date of January 15, 2003 to Korean Application No. 2003-0002772 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130 maintained by Applicants' attorneys.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By   
Soonja Bae  
Reg. No. (See Attached)  
Cantor Colburn LLP  
55 Griffin Road South  
Bloomfield, CT 06002  
PTO Customer No. 23413  
Telephone: (860) 286-2929  
Fax: (860) 286-0115

Date: July 22, 2004

REC'D 25 FEB 2003

WIPO PCT

대한민국 특허청  
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0006585

Application Number

출원년월일 : 2002년 02월 05일

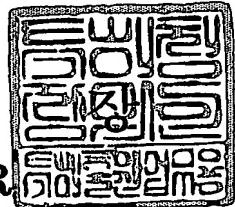
Date of Application FEB 05, 2002

출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2003 년 02 월 03 일



특허청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.02.05
【발명의 명칭】	불균일계 촉매를 이용한 아로마틱 카보네이트 연속 제조 방법 및 이를 위한 반응장치
【발명의 영문명칭】	CONTINUOUS METHOD FOR PREPARING AROMATIC CARBONATE USING HETEROGENEOUS CATALYST AND REACTION EQUIPMENT FOR THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-042182-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우부곤
【성명의 영문표기】	WOO, BOO GON
【주민등록번호】	650525-1380714
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 8동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	곽자훈
【성명의 영문표기】	KWAK, JA HUN
【주민등록번호】	651206-1481110
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG화학아파트 6동 206호
【국적】	KR

0020006585

출력 일자: 2003/2/14

【발명자】

【성명의 국문표기】	홍무호
【성명의 영문표기】	HONG, MOO HO
【주민등록번호】	690530-1229116
【우편번호】	302-222
【주소】	대전광역시 서구 삼천동 동성국화아파트 103동 505호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】	홍미정
【성명의 영문표기】	HONG, MI JEUNG
【주민등록번호】	760402-2822615
【우편번호】	550-260
【주소】	전라남도 여수시 여서동 금호아파트 6동 703호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 유미특허법 인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	1 면	1,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	5 항	269,000 원
【합계】	299,000 원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 불균일계 촉매 하에 반응시키는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법 및 이를 위한 반응장치에 관한 것으로, 촉매가 충전되는 필터가 장착된 반응기와 반응 중 필요한 열을 공급하는 열 교환기 부분이 연결되고, 반응액은 촉매 충전 부분과 열 교환기를 순환 펌프에 의하여 순환되며, 부산물 등을 반응기에 연결된 증류탑을 통하여 제거될 수 있는 루프형 촉매 충전 반응 장치에서 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 불균일계 촉매 하에 반응시키는 단계를 포함하는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법 및 이를 위한 반응장치를 제공한다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

다이알킬 카보네이트, 아로마틱 하이드록시 화합물, 아로마틱 카보네이트, 루프 반응기, 불균일계 촉매, 필터, 열교환기, 순환펌프, 증류탑

**【명세서】****【발명의 명칭】**

불균일계 촉매를 이용한 아로마틱 카보네이트 연속 제조 방법 및 이를 위한 반응장치{CONTINUOUS METHOD FOR PREPARING AROMATIC CARBONATE USING HETEROGENEOUS CATALYST AND REACTION EQUIPMENT FOR THE SAME}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 루프형 반응 장치를 나타낸 개략도이다.

도면부호 1은 필터가 설비된 반응기이고, 2는 증류탑이고, 3은 가열용 열교환기이고, 4는 반응액 순환 펌프이고, 5는 냉각용 열교환기, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 및 12는 파이프이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <3> 본 발명은 아로마틱 카보네이트의 제조방법 및 이를 위한 반응장치에 관한 것으로, 특히 불균일매 촉매를 이용하는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법 및 이를 위한 반응장치에 관한 것이다.
- <4> 아로마틱 카보네이트는 독성이 강한 포스겐(phosgene) 가스를 사용하지 않는 아로마틱 폴리카보네이트와 여러 종류의 이소시아네이트(isocyanate)를 제조할 때 원료로 사용되며, 주로 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물의 트랜스에스테르 반

응에 의하여 합성된다. 이때 주로 이용되는 반응원료의 예로는 다이메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)와 폐놀을 들 수 있다.

- <5> 그러나 상기 트랜스에스테르 반응은 가역반응으로서 반응의 평형 상수가 매우 작아서 반응 후 전환율이 매우 낮고, 또한 그 반응 속도도 상당히 느려 상업적 생산에 이용되기에에는 많은 어려움이 존재한다.
- <6> 이러한 문제들을 해결하기 위하여, 여러 가지 노력들이 선행되어왔다. 그 중 반응 촉매의 성능을 향상시켜 반응 속도를 증대시키려는 노력들이 있어 왔다. 미국특허 제4,182,726호는  $\text{AlCl}_3$ 와 같은  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{UX}_3$ ,  $\text{TiX}_3$ ,  $\text{VOX}_3$ ,  $\text{VX}_3$ ,  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{FeX}_3$  및  $\text{SnX}_3$  계열의 반응 촉매를 사용하는 공정을 개시하였다. 상기에서 X는 할로겐족 원소들을 의미한다.
- <7> 또한 미국특허 제4,045,464호는 반응 촉매로, 루이스 산(Lewis acids)이나 티타늄 테트라페네이트(titanium tetraphenate)와 같은 Ti계 화합물을 개시하였다. 그리고 미국특허 제4,552,704호는 부틸틴옥사이드하이드록사이드(butyltin oxide hydroxide)와 같은 Ti 및 Sn계 반응 촉매에 대해 개시하였으며, 미국특허 제4,554,110호는 반응 촉매로, 폴리머릭 틴(polymeric tin) 화합물을 개시하였고, 미국특허 제4,609,501호는 최소한 한 가지의 루이스 산(Lewis acids)과 한 가지의 프로텍 산(protic acid)를 혼합한 반응 촉매를 개시하였다.
- <8> 상기 종래 기술들은 DMC(dimethyl carbonate)로부터 DPC(diphenyl carbonate)를 제조하는 효율성을 증대시키기 위하여 반응 공정에 의한 반응성 향상 보다는 반응 촉매에 의한 반응 속도 향상에 노력을 기울였다고 볼 수 있다. 그러

나·상기의 특허들에서 제안된 촉매들은 모두 균일계 촉매로서 반응물에 일정 비율로 섞어서 사용해야 하고, 비록 반응 중 발생하는 메탄을 등의 반응 부산물을 반응계로부터 연속적으로 제거하는 공정을 적용했음에도 불구하고, 실시예들에 나타난 반응 속도는 높지 않았다.

<9> 한편, 반응 촉매로 불균일계 촉매를 사용하려는 시도도 있었는데, 미국특허 제5,354,923호는 표면적(surface area)이  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 파우더(powder) 상의 촉매를 사용하여 교반형 반응기를 사용하였고, 미국특허 제5,565,605호는 티타노알루미노 포스페이트(titanoalumino phosphate)와 같은 불균일계 촉매를 반응에 사용하고 있다.

<10> 그러나 이제까지의 불균일계 촉매는 분체(powder)상으로 반응물과 함께 반응 및 분리 공정을 거치게 되어 장치 및 파이프 내벽에 달라붙어 문제를 일으키고, 촉매 분리 시에도 고 비점의 반응 생성물과 상존하여 분리 후 재사용에 문제점을 내포하고 있다.

<11> 반응 촉매 개발과 함께 독특한 반응공정 고안에 의한 DPC 제조 효율성 증대에 대한 노력들도 있어 왔다. 미국특허 제5,210,268호는 다단 총 증류탑을 반응기로 이용하여 고 비점의 반응물을 탑의 상층부에 균일계 촉매와 함께 주입하고 저 비점의 반응물은 탑의 하부에서 가열 기화시켜 비점이 다른 두 반응물을 향류 접촉시켜 아로마틱 카보네이트를 합성하였다. 또한 미국특허 제5,426,207호는 직렬로 연결된 3 개의 반응기를 이용하는 반응 공정을 개시하였고, 미국특허 제5,523,451호는 직렬로 연결된 다수의 버블 탑(bubble column)을 반응기로 응용된 공정을 개시하였다. 또한 미국특허 제6,057,470호는 반응 증류(reaction distillation) 기법을 이용한 반응 공정을 개시하고 있다.

<12> 그러나 상기 공정들은 균일계 촉매를 사용하거나 또는 파우더 상의 촉매를 사용하여 촉매 분리에 많은 어려움이 존재하고, 연속운전 시 계속하여 일정량의 촉매를 반응계에 공급하여야 하는 경제성의 문제점들이 존재한다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 앞에서 언급한 통상적인 모든 문제점을 해결할 수 있고, 상업 생산에 적합하고 경제적인 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법 및 이를 위한 반응장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<14> 본 발명의 다른 목적은 불균일계 촉매 하에 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 반응시켜 아로마틱 카보네이트를 제조함에 있어서, 반응 및 분리 공정을 거치지 않아서 촉매 및 반응물이 장치 및 파이프 내벽에 달라붙어 문제를 일으키지 않으며, 고 비점의 반응 생성물과 촉매가 상존하지 않는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법 및 이를 위한 반응장치를 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 또 다른 목적은 불균일 촉매를 사용하여 다이알킬 카보네이트와 아로마틱하이드록시 화합물을 반응시켜 아로마틱 카보네이트를 제조함으로써, 연속적으로 새로운 촉매를 반응기에 주입하여야 하는 균일계 촉매 사용 공정에서 있을 수 있는 비용 발생 및 촉매 분리공정을 최소화할 수 있는 하는 경제적인 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법 및 이를 위한 반응장치를 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<16> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법에 있어서,

- <17> 루프(loop)형 측매 충전 반응 장치에서 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 불균일계 측매 하에 반응시키는 단계
- <18> 를 포함하는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법을 제공한다.
- <19> 또한 본 발명은 아로마틱 카보네이트의 연속 제조용 반응장치에 있어서,
- <20> a) 자체 내부에 위치하며 불균일계 측매 유출을 방지하고 반응액만을 유출시키기 위한 필터가 설비된 반응기;
- <21> b) 상기 반응기의 필터가 설비된 측에 연결되어 설비되는 반응액 순환펌프;
- <22> c) 상기 반응액 순환펌프와 상기 반응기 사이에 연결되어 설비되고, 상기 반응액 순환펌프로부터 반응액을 공급받아 반응액을 원하는 반응온도까지 상승시키고 기화시키기 위한 열교환기; 및
- <23> d) 상기 반응기 상부에 연결되어 설비되고, 상기 반응기 및 열교환기에서 생성된 기화된 반응물을 공급받아 고비점 성분과 저비점 성분을 분리시켜서 고비점 성분은 응축시켜 상기 반응기로 회수시키고, 저비점 성분은 기상으로 유출하기 위한 증류탑을 포함하는 아로마틱 카보네이트 제조용 반응장치를 제공한다.
- <24> 또한 상기 반응장치는
- <25> e) 증류탑 상부에 연결되어 설비되고, 증류탑으로부터 공급받은 기상의 저비점 성분을 응축시키기 위한 냉각용 열교환기
- <26> 를 추가로 포함할 수도 있다.
- <27> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

<29> 본 발명은 다이알킬 카보네이트(dialkyl carbonate)와 폐놀과 같은 아로마틱 하이드록시 화합물(aromatic hydroxy compound)을 원료로 사용하여 아로마틱 카보네이트(aromatic carbonate) 또는 그 혼합물을 제조하는 불균일매 촉매를 이용하는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법 및 이를 위한 반응장치에 관한 것으로, 반응 중 발생하는 반응 부산물을 제거하기 위하여 종류탑이 장착된 루프(loop)형 순환 반응기를 이용하고, 반응 촉매로서 실리카에 담지 된 불균일계 촉매들을 사용하는 데 특징이 있다.

<30> 본 발명에 의하여 제조되는 아로마틱 카보네이트는 독성이 강한 포스겐(phosgene) 가스를 사용하지 않는 아로마틱 폴리카보네이트와 여러 종류의 이소시아네이트(isocyanate) 제조 시 원료로 사용되고, 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물 사이의 트랜스에스테르 반응(transesterification)에 의하여 합성된다. 상기 트랜스에스테르 반응은 평형 반응으로 반응에 의하여 생성되는 비점이 상대적으로 낮은 부산물을 연속적으로 제거함으로써 높은 반응성을 얻을 수 있다. 본 발명에서 제공되는 반응계는 앞에서 밝힌 연속적인 반응 부산물 제거에 적합한 반응기 시스템으로, 실제 반응 실험을 통하여 전환율, 선택도 등의 반응성이 높음을 확인하였다. 또한 본 발명의 반응기 시스템은 반응 촉매로서 불균일계 촉매를 사용함으로써, 연속적으로 새로운 촉매를 반응기에 주입하여야 하는 균일계 촉매 사용 공정에서 있을 수 있는 비용 발생 및 촉매 분리공정을 최소화하는 경제적인 반응 시스템이다.

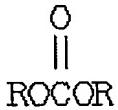
<31> 본 발명은 이를 위하여 반응 촉매의 분리와 재 투입 등의 문제점을 해결하기 위하여 다양한 종류의 전이금속산화물(transition metal oxide)들을 실리카에 담지 시킨 촉매를 제조하였고, 담지된 촉매의 반응성을 극대화하기 위하여 독특하게 고안된

루프(loop)형 촉매 충전 반응장치를 제공한다. 이러한 반응장치로부터 효율적으로 아로마틱 카보네이트를 제조할 수 있다.

<32> 본 발명은 다이알킬 카보네이트(dialkyl carbonate) 들로부터 아로마틱 카보네이트를 제조하는 공정에 관한 것으로, 다이알킬 카보네이트는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

<33> [화학식 1]

<34>



<35> 상기 화학식 1의 식에서, R은 알킬기이다. 여기서의 알킬기의 예는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 부틸(butyl), 시클로헥실(cyclohexyl) 등의 일반적인 알킬기이다.

<36> 이들 다이알킬 카보네이트는 ArOH(여기에서 Ar은 아로마틱기)로 표시되는 아로마틱 하이드록시 화합물과 트랜스 에스테르 반응(transesterification)에 의하여 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 알킬 아릴 카보네이트(alkyl aryl carbonate)로 합성되고 반응 부산물로 알킬 알코올이 생성된다.

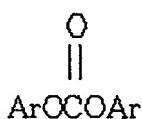
<37> [화학식 2]

<38>



<39> [화학식 3]

&lt;40&gt;

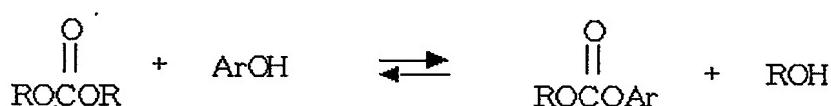


<41> 상기 화학식 2, 및 3의 식에서, 각각의 Ar은 탄소 수가 5 내지 30의 아로마틱기이다.

<42> 본 발명에서 고안된 반응 공정과 관계 있는 전형적인 반응식들은 하기 반응식 1~3과 같이 표현될 수 있다.

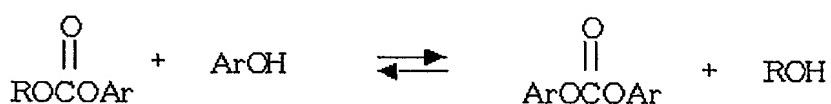
<43> [반응식 1]

&lt;44&gt;



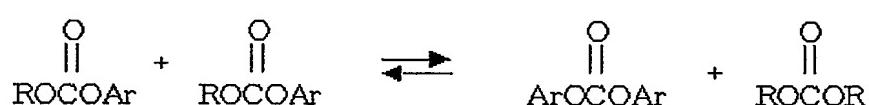
[반응식 2]

&lt;46&gt;



[반응식 3]

&lt;48&gt;



<49> 상기 반응식 1, 2, 및 3의 식에서, R은 알킬 그룹이고, Ar은 아로마틱기이다.

<50> 상기에서 나타낸 반응들은 반응 평형이 존재하는 가역 반응으로 반응 중 생성되는 반응 부산물을 반응계 밖으로 추출함에 의하여 높은 반응 전환율을 얻을 수 있고, 근본적으로 반응 속도가 느리기 때문에 효율적인 반응 촉매를 사용하여 반응의 속도를 증대 시킬 수 있다.

- <51> 종래의 아로마틱 카보네이트를 제조하는 방법은 주로 균일계 촉매를 사용하는 교반형 반응기를 사용하고, 반응 중 생성되는 저 비점의 부산물은 반응기에 부착된 증류탑을 이용하여 제거하였다. 하지만 균일계 촉매를 사용하면 연속 반응 시 촉매를 계속하여 반응계에 공급하여야 하는 경제성 문제뿐만 아니라 촉매 성분이 공정에 사용된 장치 및 파이프 내벽에 달라붙는고 사용된 촉매를 분리 제거하여야 하는 공정 상의 어려움이 있어 왔다.
- <52> 또 다른 방법으로는 교반형의 반응기 대신에 반응과 부산물 분리를 동시에 할 수 있는 반응 증류 탑을 여러 기 설치하여 반응성을 증대하려고 노력하였으나 반응 촉매로 균일계 또는 파우더 상의 불균일계 촉매를 사용하였기 때문에 촉매에 의하여 발생하는 문제점들은 여전히 존재한다.
- <53> 본 발명에서는 상기 종래기술의 반응 촉매에 의하여 발생하는 문제점을 해결하기 위하여, 불균일계 촉매로 전이금속산화물(transition metal oxide), 예를 들면  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등을 1 종 이상 선택하여, 크기가 1 내지 20 mm 되는 구형, 원통형, 링(ring)형 등이 실리카 등의 담체에 담지된 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 실리카의 비표면적은 20 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , 더 좋기로는 100 내지 300  $\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 공극률은 0.25 내지 0.8  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 더 좋게는 0.4 내지 0.75  $\text{cm}^3/\text{g}$  이 적당하다.
- <54> 그러나 상기와 같이 실리카에 담지된 불균일계 촉매는 촉매의 부피 또는 무게에 비하여 반응 활성이 낮은 문제점이 존재한다. 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위하여 루프형의 특수한 반응장치를 사용한다. 이 반응장치의 예는 도 1에 나타내었다.
- <55> (루프(loop)형 촉매 충전 반응장치)

- <56> 본 발명에서 사용되는 반응장치는 촉매의 크기가 1 내지 20 mm 정도 되는 불균일계 촉매를 이용한 아로마틱 카보네이트 제조에 매우 적합한 반응장치로서, 촉매가 충전되어 있는 필터가 장착된 반응기와 반응 중 필요한 열을 공급하는 열 교환기 부분이 연결된 투프형 반응장치이다. 반응도중의 반응액은 촉매 충전 부분과 열 교환기를 순환 펌프에 의하여 순환되며, 부산물 등은 반응기에 연결된 증류탑을 통하여 제거될 수 있다.
- <57> 더욱 구체적으로 설명하면, 본 발명의 투프형 촉매 충전 반응장치는 촉매가 충전되는 반응기를 포함한다. 반응기(1)의 내부에, 바람직하게는 하단 부분에 불균일계 촉매는 유출되지 않고 반응액만 원활히 유출되는 필터(도면에 도시되지 않음)가 설치되어 있고, 반응기 내로, 즉 그 필터 상부에 일정량의 상기 담지된 불균일계 촉매를 투입한다. 투입되는 촉매의 양은 생산하고자 하는 아로마틱 카보네이트의 양에 의하여 결정된다. 즉, 일정 양의 촉매에 의하여 정해진 체류시간 동안 제조되는 아로마틱 카보네이트 양을 실험적으로 결정한 후 생산에 필요한 불균일계 촉매의 양을 결정할 수 있다.
- <58> 일정량의 촉매를 투입한 후 원료가 연속적으로 공급될 수 있는 파이프(6)과 파이프(7)을 통하여 계산된 양의 다이알킬 카보네이트 또는 알킬 아릴 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 반응기 내로 각각 또는 혼합하여 연속적으로 주입한다. 반응기(1)에 반응액의 양이 일정량 이상이 되면 순환 펌프(4)를 이용하여 반응액을 파이프(8)을 통하여 반응기(1)과 열교환기(3)을 거치도록 순환시킨다. 순환되는 반응액의 일부는 반응기 수위 조절에 의하여 파이프(9)를 통해 반응계 밖으로 유출된다. 반응액이 순환되는 동안 열교환기(3)을 이용하여 원하는 반응 온도까지 승온시키고, 반응 부산물인 알킬 알코올과 같은 비점이 비교적 낮은 성분의 기화열을 제공하여, 반응 부산물의 원활한 추출이 가능하도록 한다.

<59> 열 교환기(3)에 의하여 기화된 반응 부산물 및 저 비점 성분은 증류탑(2)로 유입되어 증류탑(2)에서 상대적으로 비점이 높은 유효 성분들은 응축되어 반응기(1)로 회수된다.

<60> 또한 반응 부산물인 알킬 알코올과 상대적으로 비점이 낮은 알킬 카보네이트들은 응축되지 않고 기상으로 파이프(10)을 통하여 냉각용 열교환기(5)로 유입되어 냉각에 의해 응축되고, 이 응축물은 전량 또는 일부분이 파이프(11)을 통하여 증류탑(2)로 환류시키거나, 전량 또는 일부분을 파이프(12)를 통하여 취출시키게 된다.

<61> 본 발명의 연속 제조방법에서, 원하는 아로마틱 카보네이트를 포함한 고 비점 성분(최종 반응물)은 파이프(9)를 통하여 취출시키거나 필터가 설비된 측의 반응기(1)로부터 직접 취출시킬 수 있으며, 취출된 아로마틱 카보네이트 반응물은 증류 또는 결정화 등의 통상적인 정제 공정을 거치게 된다. 본 발명의 연속 제조방법을 이용하여 아로마틱 카보네이트를 합성할 때, 공정의 운전이 매우 용이하였고 장시간 동안 촉매의 활성도 유지되었다.

<62> 이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

<63> [실시예]

<64> 하기 실시예에서 나타내는 수치들은 하기의 수학식에 의하여 산출되었다.

<65> [수학식 1]

$$\text{폐놀 전환율} = \frac{\text{생성된 MPC mole 수} + \text{생성된 DPC mole 수} \times 2}{\text{투입된 폐놀 mole 수}}$$

&lt;67&gt; [수학식 2]

$$<68> \text{MPC 수율 (wt\%)} = \frac{\text{생성된 MPC 중량}}{\text{투입된 폐놀 중량}}$$

&lt;69&gt; [수학식 3]

$$<70> \text{DPC 수율 (wt\%)} = \frac{\text{생성된 DPC 중량}}{\text{투입된 폐놀 중량}}$$

&lt;71&gt; [수학식 4]

$$<72> \text{시간당 MPC(또는DPC) 생산량 (g/hr)} \\ \text{촉매 생산성} = \frac{\text{반응기내 촉매 중량 (kg)}}{\text{반응기내 촉매 중량 (kg)}}$$

<73> 실시예 1

<74> 원료인 다이알킬 카보네이트로 다이메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)를 사용하였고, 아로마틱 하이드록시 화합물로는 폐놀을 사용하였다. 원료인 다이메틸 카보네이트(DMC) 와 폐놀을 몰비가 3:1이 되도록 미리 섞어 정량 고압 펌프를 이용하여 33.3 g/분의 유량으로 연속적으로 반응기에 주입하였다.

<75> 반응 온도는 160 °C이었고, 반응 압력은 4 기압으로 유지하였다. 이때 순환 펌프에 의하여 순환되는 반응액의 유량은 6.0 L/분으로 유지하였다. 반응은 12 시간 이상 같은 조건으로 연속적으로 진행되었고, 이 때 사용된 촉매는 직경 3 mm의 실리카에 타이타니아( $TiO_2$ )를 담지 시킨 불균일계 촉매로서 반응기에 충전된 촉매량은 1200 g이었다.

<76> 반응 결과 메틸 폐닐 카보네이트(methyl phenyl carbonate, MPC)의 수율(yield)은 21.7 중량%이었고, 다이페닐 카보네이트(diphenyl carbonate, DPC)의 수율 0.34 중량%이었다. 이 때 사용된 촉매의 생산성은 92.6 MPC(g)/촉매(kg)·hr이었다.

<77> 실시예 2~7

<78> 상기 실시예 1과 같은 형식의 연속 반응을 실시하되, 반응 조건들을 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시켰다. 반응 결과도 표 1에 함께 나타내었다.

<79> 【표 1】

구 분		실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
반응 조건	온도(°C)	160	170	160	170	160	180
	압력(kg)	4	5	4.5	5.5	4.5	4.5
	풀비	3	3	5	5	5	5
	feed rate(g/min)	11.5	11.5	11.5	11.5	22.4	33.3
반응 결과	phenol molar 전환률(%)	18.46	20.59	24.95	26.64	18.82	11.79
	MPC수율(중량%)	21.08	32.29	39.30	41.98	29.65	18.55
	DPC수율(중량%)	0.54	0.69	0.72	0.75	0.54	0.36
	total feed량(g/h)	690	690	690	690	1344	1998
	phenol feed량(g/h)	178.2	178.2	119.3	119.3	232.3	345.3
	MPC yield(g/h)	53.2	59.3	48.1	51.3	70.6	65.8
	촉매 생산성 (MPC g/촉매 kg·h)	44.3	49.4	40.1	42.8	58.9	54.8

<80> 실시예 8

<81> 도 1에 나타난 반응기 시스템을 사용하여 다이페닐 카보네이트(DPC)를 합성하기 위하여, 상기 실시예 1~7과 같이 제조된 반응 생성물을 증류 장치를 이용하여 상당량의 다이메틸 카보네이트(DMC)를 제거한 후, 반응물 50 리터를 일정한 조성으로 확보하였다. 이때 반응물의 조성은 극미량의 메탄올, 34.44 중량%의 다이메틸 카보네이트(DMC), 13.92 중량%의 메틸페닐 카보네이트, 51.64 중량%의 폐놀과 0.01 중량%의 다이페닐 카보네이트(DPC)이었다.

<82> 본 다이페닐 카보네이트 합성 시 사용된 촉매는 직경 3 mm의 실리카에 타이타니아 ( $Ti_2O_3$ )를 담지 시킨 불균일계 촉매로서 반응기에 충전 된 촉매량은 1200 g 이었다. 앞에서 밝힌 조성의 반응물은 정량펌프를 사용하여 1592 g/hr의 일정한 유량으로 본 발명에서 고안된 반응기에 연속적으로 주입되었다. 이때 반응 온도는 173 °C로 유지하였고, 반응압력은 550 mbar로 유지하였다.

<83> 반응이 연속적으로 진행되는 동안 반응기 상부에 위치한 파이프(12)를 통하여 메탄을 0.2 중량%, 다이메틸 카보네이트(DMC) 43.59 중량%, 메틸페닐 카보네이트(MPC) 2.68 중량%, 페놀 53.52 중량%와 극미량의 다이페닐 카보네이트(DPC)의 조성을 가진 반응 부산물 및 미반응물이 1274 g/hr의 일정 유량으로 토출되었고, 반응기 하단에 위치한 파이프(9)를 통하여 318 g/hr의 일정 유량으로 다량의 다이페닐 카보네이트(DPC)를 포함한 반응 생성물이 제조되었다.

<84> 이때 제조된 반응 생성물의 조성은 DMC가 1.49 중량%, MPC가 26.52 중량%, 페놀이 30.9 중량%, DPC는 41.09 중량%이었다. 본 반응 시, 촉매 생산성은 111 DPC g/촉매 kg·hr이었다.

#### <85> 실시예 9

<86> 실시예 1과 같은 반응기 시스템을 사용하였고, 같은 조성의 반응물을 반응기에 연속적으로 주입시키며 반응하였다. 본 실시예에서는 촉매의 생산성 향상을 위하여 주입되는 반응물의 유량을 2750 g/hr로 증가시켰다.

<87> 반응 온도는 165 °C로 유지하였고, 반응압력은 550 mbar로 유지하였다. 반응이 연속적으로 진행되는 동안 반응기 상부에 위치한 파이프(12)를 통하여 메탄을 0.23 중량%,

다이메틸 카보네이트(DMC) 47.95 중량%, 메틸페닐 카보네이트(MPC) 1.09 중량%, 페놀 50.73 중량%와 극미량의 다이페닐 카보네이트(DPC)의 조성을 가진 반응 부산물 및 미반응물이 2094 g/hr의 일정 유량으로 토출되었고, 반응기 하단에 위치한 파이프(9)를 통하여 656 g/hr의 일정 유량으로 다량의 다이페닐 카보네이트(DPC)를 포함한 반응 생성물이 제조되었다.

<88> 이때 제조된 반응 생성물의 조성은 DMC 가 2.74 중량%, MPC가 28.65중량%, 페놀이 40.57중량%, DPC는 28.04중량%이었다. 본 반응 시, 촉매 생산성은 142 DPC g/촉매 kg·hr이었다.

#### 【발명의 효과】

<89> 본 발명의 제조방법 및 이를 위한 반응장치는 불균일계 촉매 하에 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 반응시켜 아로마틱 카보네이트를 제조함에 있어서, 반응 및 분리 공정을 거치지 않아서 촉매 및 반응물이 장치 및 파이프 내벽에 달라붙어 문제를 일으키지 않으면서, 고 비점의 반응 생성물과 촉매가 상존하지 않는 아로마틱 카보네이트를 경제적으로 연속하여 제조할 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법에 있어서,

- a) 자체 내부에 위치하며 불균일계 측매 유출을 방지하고 반응액만을 유출시키기 위한 필터가 설비된 반응기;
- b) 상기 반응기의 필터가 설비된 측에 연결되어 설비되는 반응액 순환펌프;
- c) 상기 반응액 순환펌프와 상기 반응기 사이에 연결되어 설비되고, 상기 반응액 순환펌프로부터 반응액을 공급받아 반응액을 원하는 반응온도까지 상승시키고 기화시키기 위한 열교환기; 및
- d) 상기 반응기 상부에 연결되어 설비되고, 상기 반응기 및 열교환기에서 생성된 기화된 반응물을 공급받아 고비점 성분과 저비점 성분을 분리시켜서 고비점 성분은 응축시켜 상기 반응기로 회수시키고, 저비점 성분은 기상으로 유출하기 위한 증류탑을 포함하는 루프(loop)형 측매 충전 반응 장치에서 다이알킬 카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 불균일계 측매 하에 반응시키는 단계를 포함하는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,

상기 불균일계 측매는 전이금속산화물이 1 내지 20 mm 크기의 담체에 담지된 담지 측매인 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물이 MoO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CdO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>NiO, ZnO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 아로마틱 카보네이트의 연속 제조방법.

**【청구항 4】**

아로마틱 카보네이트 제조용 반응장치에 있어서,

- a) 자체 내부에 위치하며 불균일계 측매 유출을 방지하고 반응액만을 유출시키기 위한 필터가 설비된 반응기;
- b) 상기 반응기의 필터가 설비된 측에 연결되어 설비되는 반응액 순환펌프;
- c) 상기 반응액 순환펌프와 상기 반응기 사이에 연결되어 설비되고, 상기 반응액 순환펌프로부터 반응액을 공급받아 반응액을 원하는 반응온도까지 상승시키고 기화시키기 위한 열교환기; 및
- d) 상기 반응기 상부에 연결되어 설비되고, 상기 반응기 및 열교환기에서 생성된 기화된 반응물을 공급받아 고비점 성분과 저비점 성분을 분리시켜서 고비점 성분은 응축시켜 상기 반응기로 회수시키고, 저비점 성분은 기상으로 유출하기 위한 증류탑을 포함하는 아로마틱 카보네이트 제조용 반응장치.

**【청구항 5】**

제 4 항에 있어서,

e) 증류탑 상부에 연결되어 설비되고, 증류탑으로부터 공급받은 기상의 저비점 성분을 응축시키기 위한 냉각용 열교환器를 추가로 포함하는 아로마틱 카보네이트 제조용 반응장치.

## 【도면】

【도 1】

